Spektrale lichtelektrische Empfindlichkeit dünner Alkalimetallhäute bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft

---

Von der Technischen Hochschule zu Breslau

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing Hans Theissing

aus Reinerz

Referent:
Prof. Dr. R. Suhrmann

Correferent:
Prof. Dr. A. Eucken

Tag der mündlichen Prüfung: 22. März 1930

Druck von Gebrüder Hoffmann, Charlottenburg, Schillerstraße 44.

Erscheint auch in der Zeitschrift für Physik, Band 73, Heft 11/12

Es ist bekannt, daß auf blankem Platin oder Platinmohr adsorbierte Natriumatome bei Schichtdicken $<$ monoatomar auf dem Trägermetall eine *Doppelschicht* bilden, durch welche dessen Austrittsarbeit, je nach der Besetzungsdichte, stark herabgesetzt wird, so daß seine normale lichtelektrische Empfindlichkeitskurve weit nach langen Wellen verschoben ist. Bei Schichtdicken $>$ monoatomar tritt unter geeigneten Voraussetzungen ein spektrales selektives Maximum auf, dessen Verlauf sehr wahrscheinlich durch selektive *Lichtabsorption* bedingt ist. Man hat daher die Möglichkeit, an dünnen unsichtbaren Natriumhäuten zu untersuchen, ob ein *Temperatureinfluß* auf die lichtelektrische Empfindlichkeit durch Temperaturbeeinflussung von Doppelschichten und durch Änderung des Lichtabsorptionsvermögens der Oberfläche zustande kommen kann. Das Ergebnis der vorliegenden dahingehenden Untersuchung ist das Folgende: 1. Bei Schichten $<$ monoatomar verringert die Abkühlung die Wirkung der Doppelschicht, und zwar wird die Austrittsarbeit durch Abkühlung um so mehr erhöht (maximal um $\Delta\,\psi = 0{,}3$ bis $0{,}4$ Volt) gegenüber dem Wert bei Zimmertemperatur, je stärker die Austrittsarbeit (bei Zimmertemperatur) durch die Wirkung der Doppelschicht herabgesetzt war. Ferner bewirkt die Abkühlung ein Steilerwerden der Empfindlichkeitskurve, verbunden mit einer Zunahme der spektralen Empfindlichkeit bei kurzen Wellen; dieser Einfluß vergrößert außer ψ auch die Konstante M in der Richardsonschen Gleichung $i = M \,.\, T^r \,.\, e^{-\psi \frac{e_0}{k \cdot T}}$ der lichtelektrischen Gesamtemission. 2. Bei selektiv empfindlichen Schichten, bei denen die Wirkung der Doppelschicht naturgemäß kleiner ist als bei monoatomaren, ist die Erhöhung der Austrittsarbeit durch Abkühlung geringer ($\Delta\,\psi = 0{,}2$ Volt). Das selektive Maximum verschiebt sich bei Temperaturerniedrigung um etwa $10\,\mathrm{m}\mu$ nach kurzen Wellen.

Einleitung.

Während ein Einfluß der Temperatur auf den äußeren lichtelektrischen Effekt längere Zeit auf Grund von Versuchen mit spektral unzerlegtem Licht abgelehnt wurde, beobachtete Ives[1]), daß sich die Empfindlichkeit von kompaktem, selektiv empfindlichen Kalium bei Abkühlung von Zimmertemperatur auf die Temperatur der flüssigen Luft an der langwelligen Grenze um etwa 45% verminderte, dagegen für blaues Licht nur um wenige Prozent abnahm. Aus der Gestalt seiner Empfindlichkeitskurven schloß er, daß sich die Grenzwellenlänge von 700 auf $620\,\mathrm{m}\mu$ zurückzog. Die

[1]) H. E. Ives, Journ. Opt. Soc. Amer. **8**, 551, 1924.

Beobachtungen von Ives wurden durch Versuche von Ives und Johnsrud[1]), sowie von Mc Lennan, Matheson und Niven[2]) bestätigt.

Als Grund für den offensichtlich vorhandenen Temperatureinfluß gibt Ives eine *Änderung der Austrittsarbeit* an, mit welcher eine Änderung der Emission bei den einzelnen Wellenlängen in der in Fig. 1 angegebenen Weise verknüpft wäre. In dieser Figur seien die im Gegenfeld erhaltenen Strom-Spannungskurven für verschiedene Wellenlängen λ_1, λ_2, λ_3, auf gleichen Sättigungsstrom reduziert, eingetragen, wobei $\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$ ist. Sie treffen dann alle in *dem* Punkte zusammen, in welchem das Gegenfeld entgegengesetzt gleich dem Kontaktpotential K ist. Wird nun die Austrittsarbeit bei Abkühlung größer, die Kathode also elektronegativer, so verschiebt sich K nach links: K', und die relativen Sättigungswerte vermindern sich in der Weise, daß sie prozentual um so stärker abnehmen, je größer die Wellenlänge des auslösenden Lichtes ist. Man müßte hiernach durch Abkühlung bei *allen* Wellenlängen eine *Abnahme* der Empfindlichkeit erzielen, bei langen Wellen eine beträchtliche Verminderung, bei kurzen eine minimale. Die Versuche von Ives, sowie die von Ives und Johnsrud, die sich auf das sichtbare Spektralgebiet beschränken, scheinen dies zu bestätigen.

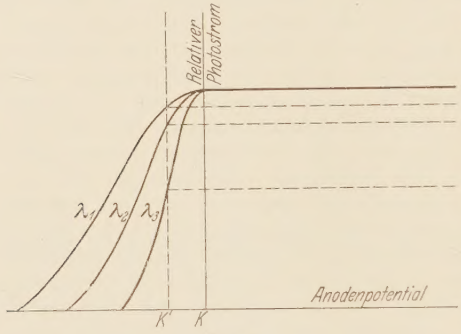

Fig. 1.
Einfluß einer Änderung der Austrittsarbeit bzw. des Kontaktpotentials auf den relativen Photostrom bei verschiedenen Wellenlängen (nach Ives).

Während Ives das Problem auf eine weitere ungelöste Frage verschiebt, geht Suhrmann[3]) bei der Diskussion eines etwaigen Temperatureinflusses auf den eigentlichen *Mechanismus* ein, indem er annimmt, daß einige wenige Elektronen, die durch Einstrahlung von Licht in der Nähe der Grenzfrequenz ν_0 *beinahe* die für die Austrittsarbeit erforderliche Energie aufgenommen haben, nun infolge der thermischen Zusatzenergie eben noch die Metalloberfläche zu verlassen vermögen, wodurch die langwellige Grenze bei Zimmertemperatur vorgeschoben und somit die Austrittsarbeit scheinbar vermindert wird.

---

[1]) H. E. Ives u. A. L. Johnsrud, Journ. Opt. Soc. Amer. **11**, 565, 1925.
[2]) J. C. McLennan, L. A. Matheson u. C. D. Niven, Trans. Roy. Soc. Canada, Sect. III, **22**, 279, 1929.
[3]) R. Suhrmann, ZS. f. Phys. **33**, 63, 1925.

Eine andere Deutung des beobachteten Temperatureinflusses geben Bridgman[1]) und K. F. Herzfeld[2]). Der erstere findet, daß die Verschiebung der langwelligen Grenze mit der Temperatur durch Effekte der Oberflächenspannung erklärt werden kann; der letztere nimmt an, daß die Änderung der Austrittsarbeit infolge ihrer Volumenabhängigkeit durch Wärmeausdehnung bewirkt wird. Seine Berechnung, ebenso wie die Überlegung Suhrmanns, gibt den bisher festgestellten Temperatureinfluß größenordnungsgemäß richtig wieder.

Mc Lennan und Mitarbeiter schließlich vermuten, daß auch elektrische Doppelschichten und der Koeffizient der Lichtabsorption eine Rolle spielen.

Die Entscheidung, ob Doppelschichten und Lichtabsorption bei der Temperaturbeeinflussung des Photoeffektes in Betracht kommen können, läßt sich dadurch geben, daß man den Einfluß der Temperaturänderung auf das lichtelektrische Verhalten *dünner Alkalimetallhäute* untersucht. Auf Grund der Arbeiten von Ives[3]), Suhrmann und Theissing[4]) und anderen[5]) ist bekannt, daß Alkalimetall in atomarer Verteilung auf einer elektronegativen Metallunterlage die normale Empfindlichkeitskurve des Trägermetalls nach langen Wellen vorschiebt, solange die Schichtdicke des aufgedampften Alkalimetalls kleiner oder gleich monoatomar ist. Diese Verminderung der Austrittsarbeit ist durch eine teilweise Absättigung der Elektronenaffinität der Unterlage zu erklären, bzw. durch die Bildung einer *elektrischen Doppelschicht* auf dem Unterlagemetall mit der positiven Ladung nach außen[6]). Bei monoatomarer Besetzung ist die Wirkung dieser Doppelschicht am größten und nimmt sowohl mit abnehmender als auch mit zunehmender Besetzungsdichte ab. Vermag das Alkalimetall an der Oberfläche der Unterlage mit irgendwelchen Substanzen mehr oder weniger feste Bindungen einzugehen, so bewirkt das Aufdampfen von mehr Alkalimetall, als einer monoatomaren Schicht entspricht, das Auftreten eines *spektralen selektiven Maximums*[7]), wobei gleichzeitig die langwellige

---

[1]) P. W. Bridgman, Phys. Rev. **31**, 867, 1928.
[2]) K. F. Herzfeld, ebenda **35**, 248, 1930.
[3]) H. E. Ives, Astrophys. Journ. **60**, 209, 1924.
[4]) R. Suhrmann u. H. Theissing, ZS. f. Phys. **52**, 453, 1928; **55**, 701, 1929.
[5]) H. E. Ives u. A. R. Olpin, Phys. Rev. **34**, 117, 1929; J. Brady, Phys. Rev. **37**, 230, 1931.
[6]) Vgl. hierzu W. Schottky u. H. Rothe im Handb. d. Experimentalphys. **13** [2], 160ff.
[7]) R. Suhrmann, Phys. ZS. **32**, 216, 1931; ZS. f. Elektrochem. **37**, 678, 1931; ZS. f. wiss. Photogr. **30**, 161, 1931.

Grenze zurückgeht, die Wirkung der Doppelschicht also vermindert wird[1]). Da nun das Maximum vermutlich auf einer selektiven Licht*absorption* der emittierenden Gebilde beruht[2]), bieten dünne Alkalimetallhäute je nach ihrer Besetzungsdichte die Möglichkeit, den Einfluß der Temperaturänderung sowohl auf *elektrische Doppelschichten* als auch auf den *Lichtabsorptionskoeffizienten* zu untersuchen. Dieser Aufgabe ist die vorliegende Arbeit gewidmet, in der die spektrale lichtelektrische Empfindlichkeit dünner unsichtbarer Natriumhäute auf Platinmohr und blankem Platin bei Zimmertemperatur und der Temperatur der flüssigen Luft studiert wird.

Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 2 wiedergegeben. Das Licht einer Quarz-Quecksilberlampe wird in einem Quarz-*Doppel*monochromator zweimal spektral zerlegt und gelangt dann durch den Austrittsspalt und

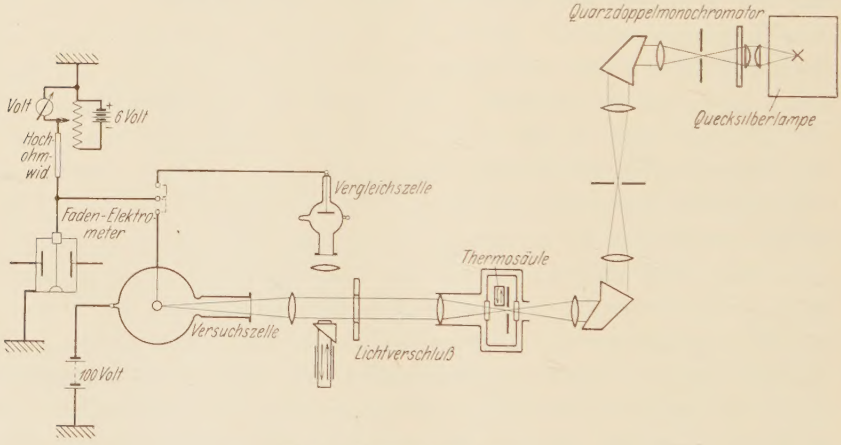

Fig. 2. Versuchsanordnung.

einen Lichtverschluß entweder direkt in die Meßzelle oder durch ein rechtwinkliges Quarzprisma in eine Vergleichszelle, die mit einer Thermosäule ausgeeicht wird. Die Zellenkathoden stehen mit einem Fadenelektrometer und einem Hochohmwiderstand in Verbindung, an den man ein variables Potential legen kann. Man bestimmte also den Photostrom durch Kompensation unter Verwendung eines Fadenelektrometers nach Lutz-Edelmann

[1]) R. Suhrmann u. H. Theissing, l. c.

[2]) R. Pohl, Naturwissenschaften **14**, 214, 1926; R. Fleischmann, ebenda **19**, 826, 1931.

und dreier Hochohmwiderstände nach F. Krüger[1]) von $1{,}98 \cdot 10^{11}$, $0{,}91 \cdot 10^{10}$ und $2{,}69 \cdot 10^{9}$ Ω.

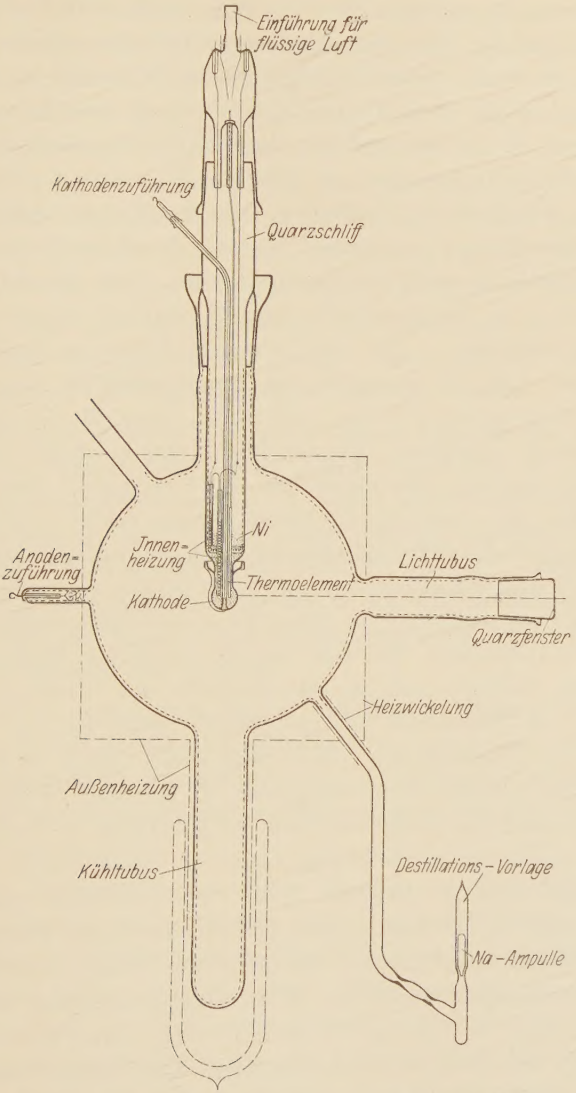

Fig. 3. Photozelle mit kühlbarer und heizbarer Kathode.

Die *Meßzelle* ist in Fig. 3 abgebildet. In eine Kugel aus Jenaer Glas von 20 cm Durchmesser, deren Innenversilberung als Anode dient, ist ein

[1]) F. Krüger, ZS. f. techn. Phys. **10**, 495, 1929.

unten mit einer Kugel abgeschlossener Quarzschliff eingesenkt. Die Quarzkugel wurde vorher galvanisch mit einem Silberüberzug versehen, auf den Platinmohr niedergeschlagen war. Der Silberbelag steht durch ein in den Quarzschliff und die Kugel eingeschmolzenes Röhrchen mit der Kathodenzuführung, die in eine kleine Schliffkappe eingeschmolzen ist, in leitender Verbindung. Dicht oberhalb der Kathodenkugel befindet sich ein angeschmolzener Becher, der verhütet, daß sich die Quarzisolation oberhalb der Kugel beim Aufdampfen von Alkalimetall beschlägt. Innen ist die Quarzkugel versilbert und außerdem mit Nickelpulver gefüllt, das von einem Thermoelement aus geerdet ist und als elektrostatischer Schutz sowie zur Erhöhung der Wärmekapazität dient. Von oben her kann man flüssige Luft in die Kugel einfüllen oder die Kathode mittels einer Heizvorrichtung erwärmen. Um elektrostatische Störungen beim Einfüllen der flüssigen Luft zu vermeiden, ist der Quarzschliff innen mit einer geerdeten Versilberung versehen und außen, oberhalb des Bechers, mit einem ebenfalls geerdeten Zylinder (nicht eingezeichnet) aus dünnem Kupferblech umgeben. Als Fenster für den Lichteintritt dient ein hohler Quarzstopfen, der ebenso wie die beiden übrigen Schliffe relativ lang und nur am äußeren Ende mit im Vakuum ausgekochtem Wachs-Kolophoniumkitt gedichtet ist. Dieser Kitt bewährte sich auch bei den empfindlichsten lichtelektrischen Untersuchungen, in dieser Weise verwendet, bisher vorzüglich.

Um zu verhindern, daß sich auf der gekühlten Kathode *Restgase* kondensieren, befindet sich am unteren Ende der Glaskugel ein weiter Tubus, der mit granulierter Adsorptionskohle gefüllt ist, die vorher sorgfältig in einem Quarzrohr im Vakuum ausgeglüht wurde, um sie von allen schwer verdampfbaren Verunreinigungen zu befreien. Über der Kohle ist ein weitmaschiges Drahtnetz (nicht eingezeichnet) in Verbindung mit der Innenversilberung der Zelle angebracht; der Tubus konnte mit flüssiger Luft gekühlt werden. Zwischen Kühl- und Lichttubus gegenüber der Kathodenkugel ist die Vorlage zum Eindestillieren des Alkalimetalls angesetzt. Wegen seines kleinen Dampfdruckes wurde Natrium benutzt. Zwei Einschnürungen setzten die Diffusionsgeschwindigkeit des Natriumdampfes von der Vorlage bis in das Ansatzrohr weitgehend herab. Die Zelle befand sich unter Zwischenschaltung eines Kühlgefäßes zum Ausfrieren der Quecksilberdämpfe dauernd an einer Hochvakuumapparatur. Bei laufenden Pumpen (während der Versuche) herrschte stets Klebvakuum. Waren die Pumpen mittels eines Hg-Verschlusses von dem Mc Leodmanometer, dem Kühlgefäß und der Zelle abgesperrt, so stieg der Druck innerhalb von mehreren Tagen nicht über 10^{-5} mm.

Ausführung der Messungen.

Vor dem Aufbringen des Alkalimetalls wurden die Adsorptionskohle im Kühltubus, die Kathode und die Zellenwandung, die letztere mittels eines großen elektrischen Ofens aus Schniewindgitter, gründlich ausgeheizt, darauf kühlte man die Kathodenkugel mit flüssiger Luft und destillierte das Alkalimetall in äußerst geringen Mengen auf; währenddem verfolgte man die Kathodenempfindlichkeit mit dem Elektrometer. Um den Natriumdampf quantitativ auf die Kathode zu bringen, wurde die Zellenwandung und der unmittelbar an der Zelle liegende Teil des Destillierrohres während des Aufdampfens elektrisch geheizt, so daß die Na-Atome wie durch ein Richtung gebendes Rohr geradewegs auf die Kathode zufliegen mußten.

Infolge dieser Vorsichtsmaßnahme blieb die Anode frei von Alkalimetall, so daß ein Überdestillieren (von Alkalimetall) auf die gekühlte Kathode während der Messungen nicht eintreten konnte.

Die Anfangsempfindlichkeit der gekühlten Kathode war beim ersten Aufdestillieren stets sehr hoch, sank jedoch, sobald sich die Kathode auf Zimmertemperatur erwärmte, ab. Je mehr Alkalimetall nach und nach auf die Kathode gebracht wurde, desto weniger verminderte sich die Empfindlichkeit beim Erwärmen auf Zimmertemperatur. Offenbar befand sich das Metall beim Aufdestillieren nur an der dem Lichttubus gegenüber liegenden Stelle der Kathode und verteilte sich beim Erwärmen jedesmal über weitere Bereiche der Kathode.

Nachdem die frisch aufgebrachte unsichtbare Alkalimetallschicht bei Zimmertemperatur konstante Empfindlichkeit angenommen hatte, wurde der mit Kohle gefüllte Adsorptionstubus mit flüssiger Luft gekühlt und nach einiger Zeit die Messungen bei Zimmertemperatur und mit gekühlter Kathode vorgenommen.

Bei den Untersuchungen anderer Autoren, die einen Effekt bei Abkühlung beobachtet hatten, konnte dieser durch Erwärmung rückgängig gemacht werden, ohne daß dabei die Möglichkeit des Auf- und Wegdampfens überschüssigen Alkalimetalls oder etwa vorhandener Restgase vollkommen ausgeschlossen war. Um diese Fehlermöglichkeit in der vorliegenden Untersuchung ganz auszuschalten, nahm man zunächst einen *Zeitgang* der lichtelektrischen Empfindlichkeit unmittelbar an der langwelligen Grenze, die besonders leicht durch aufdampfende Substanzen zu beeinflussen ist, vor und nach dem Abkühlen und nach dem Wiedererwärmen auf. Zwei derartige Meßreihen sind in Fig. 4 und 5 wiedergegeben. Bei der ersten war das Vakuum offenbar nicht ganz einwandfrei. Unmittelbar nach dem

momentan erfolgenden Abkühlen auf die Temperatur der flüssigen Luft sinkt zwar die Empfindlichkeit sprungartig und bleibt einige Minuten nahezu konstant, nimmt aber dann nach und nach ab. Nach dem Wiedererwärmen hat sie fast den Ausgangspunkt bei Zimmertemperatur erreicht. Ohne die zeitliche Kontrolle wäre offenbar nicht nur die sprunghafte Änderung, sondern auch die allmähliche Abnahme der Empfindlichkeit in den

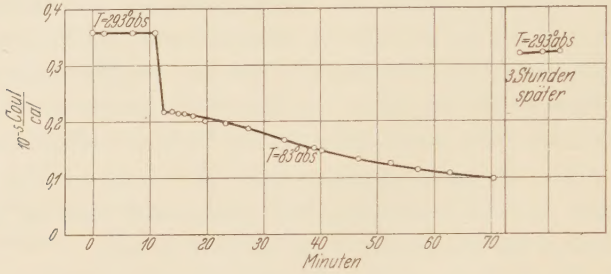

Fig. 4.

Photostrom in Abhängigkeit von der Zeit bei unzureichendem Vakuum: Zimmertemperatur, Temperatur der flüssigen Luft, Zimmertemperatur. Wellenlänge: 435,8 mμ. Kathodenoberfläche: Natrium in atomarer Verteilung auf Platinmohr, Schichtdicke < monoatomar.

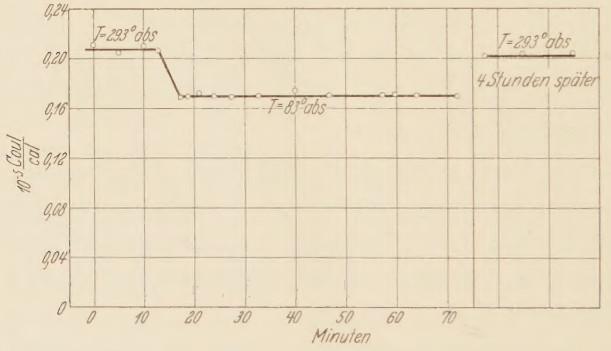

Fig. 5.

Photostrom in Abhängigkeit von der Zeit bei ausreichendem Vakuum; Zimmertemperatur, Temperatur der flüssigen Luft, Zimmertemperatur. Wellenlänge: 313,2 mμ. Kathodenoberfläche: blankes Platin, besetzt mit wenigen Natriumatomen.

Temperatureffekt einbegriffen worden. In Fig. 5 ist ebenfalls zuerst ein scharfer Sprung festzustellen, die Empfindlichkeit bleibt jedoch bei der tiefen Temperatur konstant und geht beim Erwärmen auf den alten Wert zurück[1]).

[1]) Der Unterschied von 3% ist in Anbetracht der langen Zwischenzeit und der leichten Veränderlichkeit derartiger Alkalischichten nicht verwunderlich.

Ein deutlicher Effekt ist also ohne Zweifel vorhanden; man muß jedoch — bei gekühlter Kathode — möglichst schnell hintereinander messen und auf jeden Fall durch zeitweise Kontrolle der Empfindlichkeit in der Nähe der langwelligen Grenze feststellen, ob der betreffende Versuch ohne Störungen verlaufen ist. Dies ist bei den im folgenden mitgeteilten Versuchen geschehen.

Messungsergebnisse.

1. Schichtdicke des Alkalimetalls kleiner als monoatomar. Fig. 6 zeigt die *Empfindlichkeitskurven* eines blanken Platinbleches[1]), auf dem sich nur einzelne Natriumatome befanden, wie aus seiner geringen Empfindlichkeit hervorgeht. Die Empfindlichkeitsabnahme an der langwelligen Grenze ist vorhanden, aber geringer, als sie Ives fand. Besonders bemerkenswert ist, daß bei kurzen Wellen durch die Abkühlung eine *Zunahme* der Empfindlichkeit erfolgt. Dieser letztere Befund kann nach den obigen Ausführungen durchaus nicht durch eine Änderung der Austrittsarbeit, als primär mit der Temperaturerniedrigung verbundenen Effekt, erklärt werden.

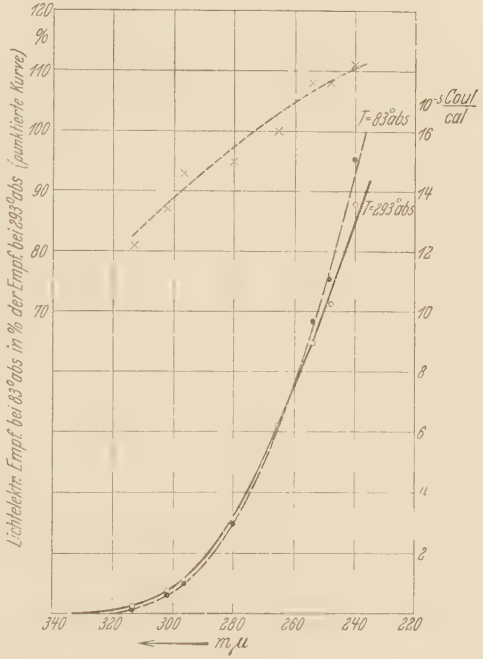

Fig. 6.
Spektrale lichtelektrische Empfindlichkeit bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft. Kathodenoberfläche: blankes Platin, besetzt mit wenigen Natriumatomen.

Auch eine Änderung der optischen Eigenschaften der leitenden Unterlage bei der Abkühlung kann man für die Deutung des Anstiegs im kurzwelligen Gebiet nicht heranziehen, denn den gleichen Verlauf, wie bei blankem Platin als Unterlage, zeigen die mit Platinmohr als Unterlage-

[1]) Das Platinblech wurde in gut leitendem Kontakt auf der Kathodenkugel über dem Platinmohrbelag befestigt.

metall erhaltenen Empfindlichkeitskurven der Fig. 7. Bei diesem Versuch war etwas mehr Natrium auf die Kathode aufgedampft worden als bei den vorangehenden: die langwellige Grenze liegt daher bei Zimmertemperatur noch jenseits von 580 $m\mu$. Die Empfindlichkeitsabnahme durch Abkühlung ist jetzt an der langwelligen Grenze viel stärker als in Fig. 6, wie man aus der in beiden Figuren punktiert eingezeichneten Kurve der Empfindlichkeit bei tiefer Temperatur, ausgedrückt in Prozenten der Empfindlichkeit bei

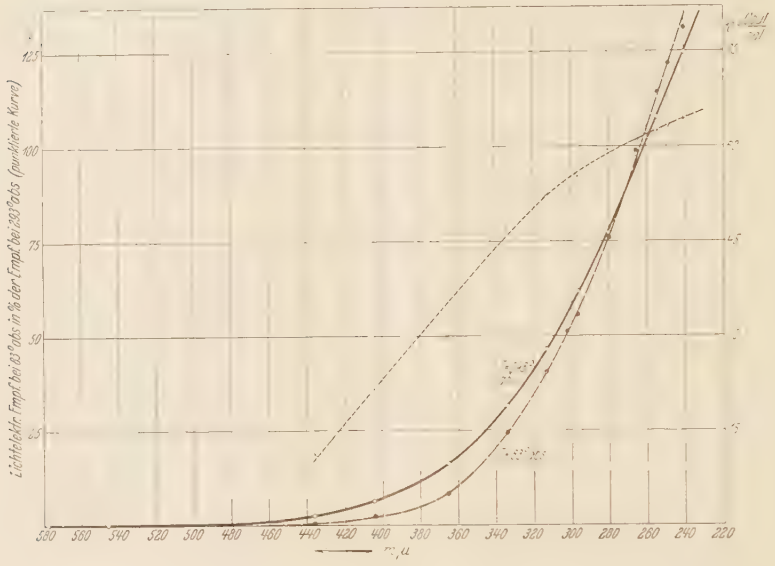

Fig. 7.
Spektrale lichtelektrische Empfindlichkeit bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft. Kathodenoberfläche: Natrium in atomarer Verteilung auf Platinmohr, Schichtdicke < monoatomar.

Zimmertemperatur, ersieht. Diese „prozentuale Empfindlichkeit" bei 83° abs. nimmt bei beiden Versuchen in gleicher Weise nach langen Wellen zu ab, wie Tabelle 1 erkennen läßt.

Nach der langwelligen Grenze zu ist die Abnahme der Empfindlichkeit bei Abkühlung um so stärker, je weiter die Grenzwellenlänge vorgeschoben ist.

Wir beobachten also bei „normal" empfindlichen Oberflächen mit adsorbierten Doppelschichten zweierlei Wirkungen bei Abkühlung von 293 auf 83° abs.: 1. Steilerwerden der Empfindlichkeitskurve, verbunden mit einer *Zunahme der spektralen Empfindlichkeit bei kurzen Wellen*; 2. Zurückgehen der langwelligen Grenze, d. h. *Zunahme der Austrittsarbeit.*

2. Schichtdicke des Alkalimetalls größer als monoatomar. Während die auf der Oberfläche vorhandene Doppelschicht bei den normal empfindlichen Schichten, deren Dicke kleiner oder gleich monoatomar ist, voll zur Wirkung kommt, tritt die durch sie bewirkte Verkleinerung der Austrittsarbeit mehr und mehr zurück, wenn sie von weiteren Alkalimetallatomen überdeckt wird. Dafür erhebt sich bei geeigneter Beschaffenheit der Unterlage (vgl. die Einleitung) ein *selektives Maximum*, für dessen Zustandekommen also ebenfalls noch unsichtbare, nur wenige Atomdurchmesser dicke[1]) Alkalimetallschichten ausreichen. Derartige Oberflächen gestatten den Temperatureinfluß auf den selektiven Effekt, frei von Strukturänderungen der Oberfläche oder ähnlichen störenden Nebenerscheinungen, zu studieren.

Tabelle 1. Lichtelektrische Empfindlichkeit bei 83° abs., ausgedrückt in Prozenten der Empfindlichkeit bei 293° abs.

Wellenlänge	Prozentuale Empfindlichkeit bei 83° abs.	
mμ	Na auf blankem Platin	Na auf Platinmohr
239,9	111 %	107 %
248,2	108	105
254,0	108	104
265,5	100	101
280,3	95	99
296,7	93	92
302,2	87	90
313,2	81	87
334,1	—	78
365,5	—	50
404,7	—	36
435,8	—	19

Fig. 8 gibt die Empfindlichkeitskurven einer auf Platinmohr adsorbierten Natriumhaut wieder, deren Schichtdicke ein wenig größer war als monoatomar. Wie man aus der Figur ersieht, wird das bei 317 mμ gelegene Maximum durch die Abkühlung steiler und verschiebt sich um 10 mμ nach kurzen Wellen. Gleichzeitig nimmt die Empfindlichkeit bei langen Wellen ab, bei kurzen zu. Dieser Effekt war bei den vorliegenden Versuchen genau so reversibel, wie die an normal empfindlichen Monoschichten beobachteten Erscheinungen. Die punktiert eingezeichnete Kurve der prozentualen Empfindlichkeit bei 83° abs., bezogen auf die Empfindlichkeit bei Zimmertemperatur, läßt beim Vergleich mit der entsprechenden Kurve der normal empfindlichen Schichten in Fig. 7 erkennen, daß die langwellige Empfindlichkeitsabnahme für die selektive Schicht

[1]) Vgl. J. Brady, l. c.

viel weniger ins Gewicht fällt als für die normale, obwohl die langwellige Grenze der ersteren weiter vorgeschoben ist. Die stärkste Empfindlichkeits*zunahme* durch Abkühlung erfährt das Spektralgebiet des Maximums. Der Unterschied der Austrittsarbeiten bei beiden Temperaturen beträgt auf Grund der Lage der langwelligen Grenzen ungefähr $\Delta \psi = 0.2$ Volt, liegt also in der gleichen Größe wie der von Ives an selektiv empfindlichem Kalium gefundene und ist offensichtlich kleiner als der an normal empfindlichen dünnen Schichten mit weit vorgeschobener langwelliger Grenze beobachtete.

Selektiv empfindliche Natriumschichten von wenigen Atomen Dicke weisen somit zwei verschiedenartige Temperatureinwirkungen auf bei Ab-

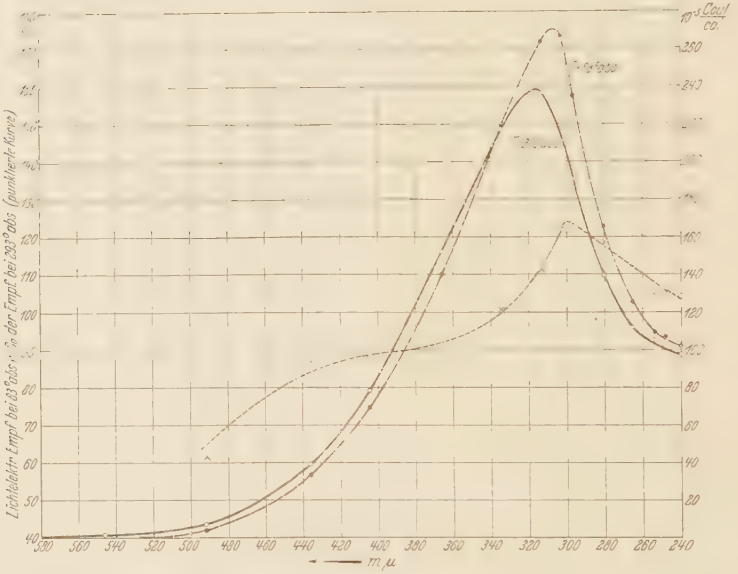

Fig. 8.
Spektrale lichtelektrische Empfindlichkeit bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft. Kathodenoberfläche: Natrium in dünner Schicht auf Platinmohr. Schichtdicke > monoatomar.

kühlung von 293 auf 83° abs.: 1. *Stärkeres Hervortreten* des *selektiven Maximums* und *geringe Verschiebung* nach kurzen Wellen. 2. Zunahme der Austrittsarbeit um einen *geringeren* Betrag als bei normal empfindlichen atomaren Schichten.

Besprechung der Versuchsergebnisse.

Die geschilderten Versuche haben gezeigt, daß sich der Temperatureinfluß auf die lichtelektrische Emission dünner Schichten je nach der

Schichtdicke in zweierlei Weise äußert: Bei normal empfindlichen atomaren Schichten verändert er die Wirkung der *Doppelschicht*: bei Schichten < monoatomar verursacht er ein *Steilerwerden des selektiven Maximums*.

Die *Einwirkung auf die Doppelschicht* besteht darin, daß deren *Polarisation* durch Abkühlung herabgesetzt wird, wie man aus der Erhöhung der Austrittsarbeit ψ ersieht. Je kleiner die Austrittsarbeit bei Zimmertemperatur, d. h. je dichter die Besetzung der Oberfläche des Trägermetalls mit Alkaliatomen, desto größer ist der Temperatureinfluß. Dies ergibt sich qualitativ beim Vergleich von Fig. 6 und 7.

Quantitative Angaben über $\Delta\psi$ ermöglicht die Berechnung der lichtelektrischen „*Gesamtemission*", d. h. der Photoströme i, die man erhält, wenn man die gesamte, von einem schwarzen Körper der Temperatur T ausgesandte Strahlung $E(\nu, T)$ auf die lichtempfindliche Fläche auffallen läßt. Um i zu finden, multipliziert man also den Wert $f(\nu)$, d. h. die lichtelektrische Empfindlichkeit bei der Schwingungszahl ν mit dem aus der Planckschen Strahlungsformel erhaltenen Wert von $E(\nu, T)$ und variiert ν bei konstantem T. Durch graphische Integration der Funktion $E(\nu, T) \cdot f(\nu)$ über $d\nu$ ergibt sich die Gesamtemissionskurve für T[1]). Variiert man nun T, so erhält man die „Gesamtemission" i der lichtempfindlichen Fläche als Funktion der Temperatur T des Strahlers. Da nach der Theorie von O. W. Richardson[2])

$$i = M \cdot T^r \cdot e^{-\frac{e_0 \cdot \psi}{k \cdot T}} \tag{1}$$

(M und r Konstanten, e_0 Elementarladung, k Boltzmannsche Konstante), berechnet sich aus der Neigung der „*lichtelektrischen Geraden*", die man erhält, wenn man $\log i - r \cdot \log T$ als Ordinate, $1/T$ als Abszisse aufträgt, die Austrittsarbeit ψ[3]).

Die Anwendung des Verfahrens auf die Empfindlichkeitskurven der Fig. 7 ergibt die in der folgenden Tabelle wiedergegebenen Werte der Gesamtemission

$$\int_{\nu_0}^{\nu_\infty} E(\nu, T) \cdot f(\nu)\, d\nu$$

in Ampere.

[1]) R. Suhrmann, ZS. f. Phys. **33**, 63, 1925; **54**, 99, 1929.

[2]) O. W. Richardson, Phil. Mag. **23**, 594, 1912; **27**, 476, 1914; ferner S. C. Roy, ebenda **50**, 250, 1925; A. Becker, Ann. d. Phys. **78**, 83, 1925; W. Wilson, Proc. Roy. Soc. London (A) **93**, 359, 1917.

[3]) R. Suhrmann, l. c.; A. Becker, l. c.; S. C. Roy, Proc. Roy. Soc. London (A) **112**. 599, 1926.

Tabelle 2. Lichtelektrische Gesamtemission i einer mit Natrium in atomarer Verteilung besetzten Platinmohroberfläche (vgl. Fig. 7) bei verschiedenen Temperaturen T des Strahlers.

T (abs.) Grad	i bei Zimmertemperatur Amp.	i' bei der Temperatur der flüssigen Luft Amp.
1200	$36{,}5 \cdot 10^{-14}$	$2{,}455 \cdot 10^{-14}$
1400	$13{,}74 \cdot 10^{-12}$	$1{,}641 \cdot 10^{-12}$
1600	$23{,}05 \cdot 10^{-11}$	$4{,}04 \cdot 10^{-11}$
1800	$22{,}35 \cdot 10^{-10}$	$5{,}24 \cdot 10^{-10}$
2000	$14{,}62 \cdot 10^{-9}$	$4{,}23 \cdot 10^{-9}$
2400	$2{,}70 \cdot 10^{-7}$	$1{,}053 \cdot 10^{-7}$
2800	$2{,}72 \cdot 10^{-6}$	$1{,}260 \cdot 10^{-6}$
3200	$15.78 \cdot 10^{-6}$	$8{,}84 \cdot 10^{-6}$
3600	$6.69 \cdot 10^{-5}$	$4{,}28 \cdot 10^{-5}$
4000	$2{,}10 \cdot 10^{-4}$	$1.475 \cdot 10^{-4}$

Wenn die Temperatur des Strahlers von 1200 bis 2000° abs. variiert wird, liegen die Maxima der Gesamtemissionskurven $E(\nu, T) \cdot f(\nu)$, wie man aus Fig. 9 ersieht, für die Zimmertemperaturkurve zwischen 500 und 435 mμ; also verhältnismäßig dicht an der langwelligen Grenze; verwendet man

Fig. 9.
Gesamtemissionskurven $E(\nu, T) \cdot f(\nu)$ im relativen Maß bei verschiedenen Temperaturen des Gesamtstrahlers.

dagegen das Temperaturintervall von 2400 bis 4000° abs., so befinden sich die Maxima zwischen 410 und 350 mμ, also weiter entfernt von der langwelligen Grenze. Das Temperaturintervall von 1200 bis 2000° abs. ergibt für Zimmertemperatur $\psi = 2{,}02$ Volt oder $\lambda_0 = 612$ mμ, also einen Wert, welcher der direkten Beobachtung entspricht. Dagegen erhält man mit dem Temperaturintervall von 2400 bis 4000° den wesentlich größeren Wert $\psi = 2{,}98$ Volt oder $\lambda_0 = 415$ mμ.

Hier scheint sich das Vorhandensein von Stellen verschiedener Austrittsarbeit auf der Kathode anzudeuten. Wenn man mit einem Gesamtstrahler

von niederer Temperatur (1200 bis 2000° abs.) belichtet, emittieren vorwiegend die Stellen kleiner Austrittsarbeit ($\psi = 2{,}02$ Volt), bei höheren Temperaturen (2400 bis 4000° abs.) des Gesamtstrahlers emittieren hauptsächlich Stellen größerer Austrittsarbeit ($\psi = 2{,}98$ Volt).

Um den *Einfluß der Abkühlung* auf die Austrittsarbeit quantitativ zu erfassen, gehen wir in folgender Weise vor: Bei Zimmertemperatur sei

$$i = M \cdot T^r \cdot e^{-\psi \cdot \frac{e_0}{k \cdot T}},$$

bei der Temperatur der flüssigen Luft

$$i' = M' \cdot T^r \cdot e^{-\psi' \frac{e_0}{k \cdot T}},$$

denn durch die Abkühlung kann sich ψ *und* M ändern; eine Änderung von r ist für ein und dieselbe lichtempfindliche Fläche unwahrscheinlich. Die Änderung $\Delta\psi = \psi' - \psi$ erhalten wir, indem wir beide Gleichungen durcheinander dividieren und logarithmieren:

$$\log \frac{i}{i'} = \log \frac{M}{M'} + \Delta\psi \cdot \frac{e_0}{k \cdot T} \cdot \log e, \qquad (2)$$

$\log i/i'$ als Funktion von $1/T$ in ein Koordinatensystem eingetragen, ergibt also eine Gerade, aus deren Neigung sich $\Delta\psi$ berechnen läßt.

Wie Fig. 10 (Kurve I) zeigt, ist die Beziehung (2) recht gut erfüllt; die durch die eingetragenen Punkte gelegte Kurve ist trotz des weiten Temperaturbereiches von 1200 bis 4000° nur ganz schwach gekrümmt, innerhalb kleinerer Temperaturintervalle des Strahlers, etwa 1200 bis 2000 oder 2400 bis 4000°, ist eine Krümmung kaum festzustellen. Das Vorhandensein der schwachen Krümmung beruht offensichtlich auf den oben erwähnten Stellen verschiedener Austrittsarbeit. Da die Stellen kleiner Austrittsarbeit, welche den langwelligen Ausläufer der Empfindlichkeitskurve hervorrufen, durch Abkühlung stärker beeinflußt werden, als die Stellen größerer Austrittsarbeit, deren Elektronenemission im kurzwelligen Spektralgebiet überwiegt, muß $\Delta\psi$ für das Temperaturintervall von 1200 bis 2000° größer sein, als wenn die Temperatur des Strahlers von 2400 bis 4000° variiert wird; die Kurve der Gleichung (2) in Fig. 10 muß also eine schwache Krümmung aufweisen. Die Berechnung ergibt für ein Temperaturintervall von

1200 bis 2000° .... $\Delta\psi = 0{,}38$ Volt,
2400 und 4000° .... $\Delta\psi = 0{,}30$ „ .

Bemerkenswert ist, daß die Kurve in Fig. 10 nicht durch den Koordinatenanfang geht, daß also $\log M/M'$ von Null verschieden und zwar negativ ist. Hieraus folgt, daß sich M ebenso wie ψ bei Abkühlung vergrößert.

M nimmt also mit ψ in gleicher Weise zu wie die entsprechende Konstante bei der Glühelektronenemission mit φ anwächst, wenn die Oberfläche z. B. durch Wegdampfen adsorbierter Thoriumatome[1]) elektronegativer wird.

Wendet man das gleiche Rechenverfahren auf die an blankem Platin, besetzt mit wenigen Natriumatomen, erhaltenen Kurven der Fig. 6 an, so findet man die folgenden Werte der Gesamtemission in dem Temperaturintervall von 1000 bis 2000° abs. des Strahlers.

Tabelle 3. Lichtelektrische Gesamtemission i einer mit wenigen Natriumatomen besetzten blanken Platinoberfläche (vgl. Fig. 6) bei verschiedenen Temperaturen T des Strahlers.

T (abs.) Grad	i bei Zimmertemperatur Amp.	i' bei der Temperatur der flüssigen Luft Amp.
1000	$5{,}54 \cdot 10^{-22}$	$4{,}33 \cdot 10^{-22}$
1200	$1{,}278 \cdot 10^{-18}$	$1{,}070 \cdot 10^{-18}$
1400	$3{,}51 \cdot 10^{-16}$	$3{,}105 \cdot 10^{-16}$
1600	$2{,}56 \cdot 10^{-14}$	$2{,}305 \cdot 10^{-14}$
1800	$7.56 \cdot 10^{-13}$	$6{,}99 \cdot 10^{-13}$
2000	$1{,}240 \cdot 10^{-11}$	$1{,}144 \cdot 10^{-11}$

Auch in diesem Falle läßt sich die Änderung der Austrittsarbeit nach Gleichung (2) ermitteln, wie Fig. 10 (Kurve II) zeigt; man erhält $\Delta\psi = 0{,}029$ Volt; für die Austrittsarbeit bei Zimmertemperatur ergibt sich $\psi = 2{,}54$ Volt, entsprechend einer langwelligen Grenze von $\lambda = 349\ \mathrm{m}\mu$. Der Temperatureinfluß ist also geringer, wenn auf der Oberfläche des Trägermetalls nur *wenige* Natriumatome sitzen und daher die Austrittsarbeit relativ groß ist. Der Ausdruck $\log M/M'$ ist auch hier negativ, d. h. M nimmt bei Abkühlung wiederum zu.

Die Vergrößerung von M durch Temperaturerniedrigung ist offensichtlich mit dem Steilerwerden der Empfindlichkeitskurve im kurzwelligen Spektralgebiet eng verknüpft. Für die Punkte der Kurven in Fig. 10, welche jenseits des Schnittpunktes mit der Abszisse liegen, ist nämlich $\log i/i'$ negativ, d. h. $i < i'$; andererseits entsprechen diesen Punkten hohe Temperaturen des Strahlers, bei welchen die Elektronenauslösung hauptsächlich im kurzwelligen Spektralgebiet erfolgt. In diesem Gebiete muß somit die lichtelektrische Empfindlichkeit eine Zunahme erfahren, damit die Gesamtemission $i' > i$ werden kann.

[1]) S. Dushman u. J. W. Ewald, Phys. Rev. **29**, 857, 1927.

Ein Überschneiden der Empfindlichkeitskurven bei zwei verschiedenen Temperaturen wurde kürzlich auch von L. W. Morris[1]) und R. P. Winch[2]) beobachtet. Diese Autoren verwendeten Gold- bzw. Silberfolien, die durch Glühen im Vakuum entgast und darauf einmal bei 20° C und ein andermal bei 740 bzw. 600° C untersucht wurden. Die Empfindlichkeitskurven bei 20° C liegen an der langwelligen Grenze niedriger, bei kurzen Wellen höher, als bei den hohen Temperaturen, also im gleichen Sinne verändert wie die Kurven der vorliegenden Versuche. Die Entgasung niedrig schmelzender Metalle kann jedoch durch elektrisches Glühen nicht sehr weit getrieben werden, wie Versuche von Suhrmann gezeigt haben[3]), der eine Herabsetzung der Ausbeute gegenüber im Vakuum geglühten Folien erhielt, verbunden mit einer Verlagerung von λ_0 nach kurzen Wellen, wenn er Gold- und Silberfolien mit Elektronen bombardierte und hierdurch adsorbierte Wasserstoffatome beseitigte, die durch alleiniges Glühen im Vakuum nicht entfernt werden konnten. Es ist daher sehr wohl möglich, daß bei den genannten Autoren an den Metalloberflächen noch polarisierte Wasserstoffatome adsorbiert und dem gleichen Temperatureffekt unterworfen waren, wie die adsorbierten und polarisierten Natriumatome in der vorliegenden Untersuchung.

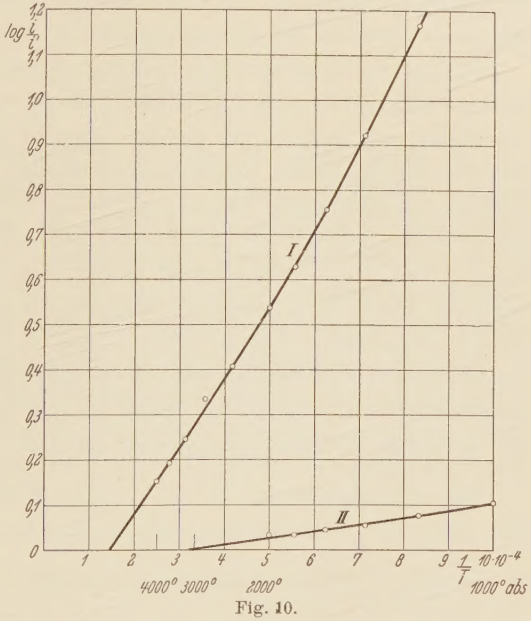

Fig. 10.

$\log \frac{i}{i'}$ als Funktion von $\frac{1}{T}$; i Gesamtemission, wenn Kathode auf Zimmertemperatur, i' Gesamtemission bei gekühlter Kathode. Kathodenoberfläche: I Platinmohr, besetzt mit Natrium in atomarer Verteilung; II blankes Platin, besetzt mit wenigen Natriumatomen.

---

[1]) L. W. Morris, Phys. Rev. **37**, 1263, 1931.

[2]) R. P. Winch, ebenda **37**, 1269, 1931.

[3]) R. Suhrmann, ZS. f. Phys. **33**, 63, 1925; ZS. f. Elektrochem. **37**, 681, 1929.

Bei der Wirkung der Abkühlung auf die *selektiv* empfindliche Schicht handelt es sich sehr wahrscheinlich um eine Beeinflussung der lichtabsorbierenden Zentren, ähnlich der von Gudden und Pohl an verfärbtem Steinsalz beobachteten[1]), also um eine Beeinflussung des Lichtabsorptionskoeffizienten. Wie beim inneren lichtelektrischen Effekt von Gudden und Pohl, ist auch beim äußeren Photoeffekt eine Verschiebung des selektiven Maximums um 10 mμ nach kurzen Wellen zu beobachten, wenn man von Zimmertemperatur auf die Temperatur der flüssigen Luft abkühlt. Diese Tatsache unterstützt die Ansicht, daß es sich beim selektivenMaximum des äußeren lichtelektrischen Effektes um eine selektive *Lichtabsorption* und nicht etwa um ein Resonanzphänomen handelt[2]).

Da bei der selektiv empfindlichen Natriumhaut die monoatomare Doppelschicht soeben überdeckt ist, tritt *deren* Beeinflussung durch die Abkühlung nun zurück. Die aus der Verschiebung der langwelligen Grenze erhaltene Änderung der Austrittsarbeit beträgt daher nur etwa 0,2 Volt, obgleich die langwellige Grenze infolge der hohen Selektivität bei sehr langen Wellen gelegen ist. Auch diese Beobachtung ist mit unserer Vorstellung von dem Vorhandensein *zweier* Temperatureffekte bei dünnen Schichten durchaus verträglich. Ob hierzu noch die anderen in der Einleitung aufgezählten Effekte treten, kann auf Grund der geschilderten Versuche nicht entschieden werden, da die Temperaturbeeinflussung der *Doppelschicht* und der *optischen Absorption* bei den Alkalimetallhäuten sehr wahrscheinlich die übrigen möglichen Erscheinungen überwiegt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft möchte ich für ihre wertvolle Unterstützung meinen ergebensten Dank aussprechen.

Breslau, Physikalisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

[1]) B. Gudden u. R. Pohl, ZS. f. Phys. **34**, 249, 1925.

[2]) Vgl. hierzu R. Suhrmann, Vortrag auf der diesjährigen Physikertagung, Phys. ZS. **32**, 929, 1931.

Lebenslauf.

Ich, Hans Theissing, bin am 13. März 1904 als Sohn des Amtsrichters Heinrich Theissing in Reinerz, Schlesien, geboren.

Nach Absolvierung des Matthias-Gymnasiums in Breslau studierte ich von 1922 ab an der Techn. Hochschule Breslau, wo ich zunächst bei der Fakultät für Maschinenwirtschaft immatrikuliert war. 1924 widmete ich mich dem Studium der Physik und bestand 1928 die Diplom-Hauptprüfung in der Fachrichtung Physik. Am 22. März 1930 promovierte ich mit vorstehender Arbeit, die ich auf Anregung von Prof. Dr. R. Suhrmann mit dankenswerter Unterstützung der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft durchführte.